



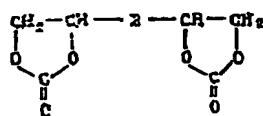
(II) 422262

(54) METHOD OF PRODUCTION OF CARBONATE-CONTAINING POLYMERS

The proposed invention is related to a method of producing polymers and copolymers with carbonate groups that can be utilized as coats, adhesives, glues, and sealants.

A known method involves producing carbonate-containing polymers, namely, low-molecular-weight polyesters having two or more cyclocarbonate groups, by an interaction of polyglycidol polyesters and carbon dioxide at 120 to 150°C in the presence of a catalyst, a haloid salt of an alkali metal and a tetraalkylammonium halogenide. Such cyclocarbonate polyesters may be used as starting products to produce urethane materials.

However the known method is used to produce only polyesters with terminal cyclocarbonate groups of the formula as follows



where R is a di- or polyvalent oxygen-containing group.

Such a structure of carbonate-containing polyesters predetermines their excellent oil and benzene resistance, resistance to some aggressive media, good adhesive properties, while simultaneously offering poor cold resistance, rather low elasticity, high water absorption, poor dielectric properties and strong dependence of modulus value on temperature.

The aim of the invention is to expand types of used cyclocarbonates and to produce unsaturated hydrocarbon polycyclocarbonates that can be vulcanized both at double bonds and at cyclocarbonate groups.

The essence of the offered invention lies in that carbonate-containing polymers are produced by an interaction of epoxidized polydienes with an excess of carbon dioxide at 120 to 150°C and 60 to 70 atm in the presence of a catalyst, a tetraalkylammonium halogenide for 14 to 20 hr.

Oxirane resins, polydivinylisoprene and other unsaturated polymers and copolymers epoxidized at double bonds are used as epoxidized polydienes.

When the process takes place in milder conditions (70 to 100°C for 5 to 10 hr) it is possible to produce partially carbonized polycyclocarbonate polydienes, i.e., containing both cyclocarbonate and epoxy groups.

Example 1. A 1-liter autoclave is charged with 428 g of oxirane resin having a molecular weight of 2000, 0.31 g of tetraethylammonium bromide and carbon dioxide is flowed therethrough. The process takes place at 150°C and a pressure of CO₂ of 75 atm for 16 hr until pressure drop in the autoclave stops. The parameters of the resultant product are as follows:

Content of carbonate groups, %	36.9
Content of epoxy groups, %	0
Viscosity at 80°C, poise	1030
Glass transition temperature, °C	-25

Example 2. The autoclave is charged with 250 g of epoxidized polyisoprene having a molecular weight of 8000 (the content of epoxy groups is 6.4 %), 3.7 g of tetraethylammonium bromide and carbon dioxide is flowed therethrough. The process takes place at 120°C and a pressure of CO₂ of 6 atm for 10 hr until pressure drop in the autoclave stops. The parameters of the resultant product are as follows:

Content of carbonate groups, %	12
Viscosity at 80°C, poise	750
Glass transition temperature, °C	-49.5

Example 3. The autoclave is charged with 317 g of epoxidized polydivinylisoprene (the content of epoxy groups is 18 %), 64 g of tetraethylammonium bromide and carbon dioxide is flowed therethrough at 75 atm and 150°C for 14 hr.

The product has the following parameters:

Content of carbonate groups, %	19.6
--------------------------------	------

Content of epoxy groups, %	8.2
Viscosity at 80°C, %, poise	10000
Glass transition temperature, °C	-24

The proposed method thus can expand types of carbonate-containing polymers and provide unsaturated hydrocarbon polycyclocarbonates capable of vulcanizing both at double bonds and cyclocarbonate groups. By varying process conditions, polycyclocarbonate polydienes can be synthesized with different degrees of carbonatization which make it possible to produce materials with the widest range of properties.

Claims of the invention

A method of producing carbonate-containing polymers by interaction of epoxy-containing compounds and carbon dioxide in the presence of tetraalkylammonium at 120 to 150°C characterized in that epoxidized polydienes are used as starting products in order to expand types of carbonate-containing polymers and to provide unsaturated hydrocarbon polycyclocarbonates capable of vulcanizing both at double bonds and at cyclocarbonate groups.

AN 1978-66550A [37] WPIDS
TI Vulcanisable polyolefin-carbonate based coatings, adhesives, sealants -
prepd. from epoxidised polyolefin and carbon di oxide under pressure
using tetra alkyl ammonium halide.
DC A21 G02 G03 G04
IN RAPPOPORT, L Y A; TROSTYANSK, I I
PA (PETR-I) PETROV G N
CYC 1
PI SU 422262 A 19780315 (197837)*
PRAI SU 1971-1710355 19711101
IC C08G059-34

BEST AVAILABLE COPY

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 422262

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 01.11.71 (21) 1710355/23-05

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

(43) Опубликовано 28.02.78. Бюллетень № 8

(45) Дата опубликования описания 15.03.78

(51) М. Кл.² С 08G 59/34

(53) УДК 678.762.9-9
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, И. И. Тростянская, Б. И. Файнштейн,
Б. Е. Куценок, М. Ю. Лейзерович, В. А. Ренькас и А. Л. Шапиро

(71) Заявитель

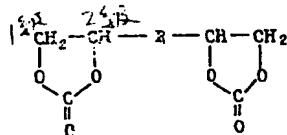
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

1

Предлагаемое изобретение относится к способу получения полимеров и сополимеров с карбонатными группами, которые могут быть использованы в качестве покрытий, адгезивов, клеев, герметиков.

Известен способ получения карбонатсодержащих полимеров, а именно низкомолекулярных полиэфиров, содержащих две или более циклокарбонатных групп, взаимодействием полиглицидиловых полиэфиров и двуокиси углерода при 120—150°C в присутствии катализатора — галоидных солей щелочных металлов и галогенидов тетраалкиламмония. Такие циклокарбонатные полиэфиры могут быть использованы в качестве исходных продуктов для получения уретановых материалов.

Однако известным способом получают лишь полиэфиры с концевыми циклокарбонатными группами формулы



где R — двух- или поливалентный кислородсодержащий радикал.

Такая структура карбонатсодержащих полиэфиров предопределяет их хорошую масло-

2

бензостойкость, стойкость к ряду агрессивных сред, хорошие адгезионные свойства, но в то же время плохую морозостойкость, сравнительно низкую эластичность, высокое водопоглощение, плохие диэлектрические показатели и сильную зависимость величины модуля от температуры.

Цель изобретения — расширение ассортимента используемых циклокарбонатов и получение ненасыщенных углеводородных полициклокарбонатов, которые могут вулканизоваться как по двойным связям, так и по циклокарбонатным группам.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что карбонатсодержащие полимеры получают взаимодействием эпоксидированных полидиенов с двуокисью углерода, взятой в избытке, при 120—150°C и давлении 60—70 атм в присутствии катализатора — галогенидов тетраалкиламмония в течение 14—20 ч.

В качестве эпоксидированных полидиенов используют оксирановые смолы, полидивинилизопрен и прочие ненасыщенные полимеры и сополимеры, проэпоксидированные по двойным связям.

При проведении процесса в более мягких условиях (70—100°C, время реакции 5—10 ч) возможно получить полициклокарбонатполидиены, карбонизованные частично, т. е. содержит

жащие как циклокарабонатные, так и эпоксидные группы.

Пример 1. В автоклав емкостью 1 л загружают 428 г оксировановой смолы молекулярного веса 2000, 0,31 г тетраэтиламмония бромистого и пропускают двуокись углерода. Процесс ведут при 150°C и давлении CO₂ 75 атм до прекращения падения давления в автоклаве в течение 16 ч. Показатели полученного продукта следующие:

Содержание карбонатных групп, % 36,9

Содержание эпоксидных групп, % 0

Вязкость при 80°C, П 1030

Температура стеклования, °C —25

Пример 2. В автоклав загружают 250 г эпоксидированного полизопрена молекулярного веса 8000 (содержание эпоксидных групп 6,4%), 3,7 г тетраэтиламмония бромистого и пропускают двуокись углерода. Процесс ведут при 120°C и давлении CO₂ 6 атм до прекращения падения давления в автоклаве в течение 10 ч. Показатели полученного продукта следующие:

Содержание карбонатных групп, % 12

Вязкость при 80°C, П 750

Температура стеклования, °C —49,5

Пример 3. В автоклав загружают 317 г эпоксидированного полидивинилизопрена (содержание эпоксидных групп 18%), 64 г тетраэтиламмония бромистого и пропускают двуокись углерода при давлении 75 атм в течение 14 ч при 150°C.

Полученный продукт имеет следующие показатели:

Содержание карбонатных групп, % 19,6

Содержание эпоксидных групп, % 8,2

Вязкость при 80°C, П 10000

Температура стеклования, °C —24

Таким образом, предлагаемый способ позволяет расширить ассортимент карбонатсодержащих полимеров и получить ненасыщенные углеводородные полициклокарабонаты, способные вулканизоваться как по двойным связям, так и по циклокарабонатным группам. Варьируя условия процесса, можно синтезировать полициклокарабонатполидиены с различной степенью карбонизации, что позволяет получать материалы с самым широким диапазоном свойств.

Формула изобретения

Способ получения карбонатсодержащих полимеров взаимодействием эпоксидсодержащих соединений и двуокиси углерода в присутствии галогенидов тетраалкиламмония при 120—150°C, отличающийся тем, что, с целью расширения ассортимента карбонатсодержащих полимеров и получения ненасыщенных углеводородных полициклокарабонатов, способных вулканизоваться как по двойным связям, так и по циклокарабонатным группам, в качестве исходных продуктов используют эпоксидированные полидиены.

Составитель Л. Попова

Редактор К. Вейсбейн

Техред Л. Гладкова

Корректоры: Л. Денискина

и Е. Мохова

Заказ 103/2

Изд. № 268

Тираж 655

Подписьное

НПО Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2